



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07216059 A**

(43) Date of publication of application: 15 . 08 . 95

(51) Int. Cl. **C08G 59/62**  
**C08G 59/62**  
**H01L 23/29**  
**H01L 23/31**

(21) Application number: **06006787**

(22) Date of filing: 26 . 01 . 94

(71) Applicant: **MITSUI TOATSU CHEM INC**

(72) Inventor: **ISHIHARA HIROKO**  
**URAGAMI TATSUNOBU**  
**YAMAGUCHI KEISABURO**  
**KATSUOKA HIROTOSHI**  
**YAMAGUCHI TERUHIRO**

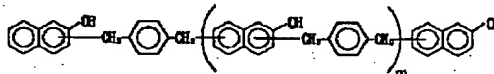
(54) **EPOXY RESIN COMPOSITION AND  
 SEMICONDUCTOR DEVICE PRODUCED BY  
 USING THE COMPOSITION**

## (57) Abstract:

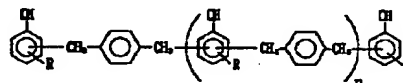
**PURPOSE:** To obtain an epoxy resin composition containing an epoxy resin and a specific curing agent, giving a cured material having excellent heat-resistance, oxidation resistance, moisture resistance, mechanical strength, adhesivity, etc., and useful as a sealing material for semiconductor devices.

**CONSTITUTION:** This epoxy resin composition contains (A) an epoxy resin having  $\geq 2$  epoxy groups in one molecule, e.g. an o-cresol novolak epoxy resin or a biphenyl-type epoxy resin and (B) a curing agent produced by melting and mixing a  $\beta$ -naphthol aralkyl resin of formula I ((m) is 0-15) and a phenol aralkyl resin having a melt viscosity of 0.1-2 poise measured by an ICI melt viscometer at 0°C and expressed by formula II (R is H or methyl; (n) is same as (m)) at a weight ratio (I:II) of 50:50 to 95:5.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO



I



II

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7 - 2 1 6 0 5 9

(43) 公開日 平成 7 年 (1995) 8 月 1 5 日

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

C08G 59/62

H01L 23/29

23/31

識別記号

NJS

NJF

庁内整理番号

8617-4M

F I

H01L 23/30

R

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 1 2 頁)

(21) 出願番号 特願平 6 - 6 7 8 7

(22) 出願日 平成 6 年 (1994) 1 月 2 6 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 3 1 2 6

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号

(72) 発明者 石原 裕子

神奈川県横浜市栄区笠間町 1 1 9 0 番地

三井東圧化学株式会社内

(72) 発明者 浦上 達宣

神奈川県横浜市栄区笠間町 1 1 9 0 番地

三井東圧化学株式会社内

(72) 発明者 山口 桂三郎

神奈川県横浜市栄区笠間町 1 1 9 0 番地

三井東圧化学株式会社内

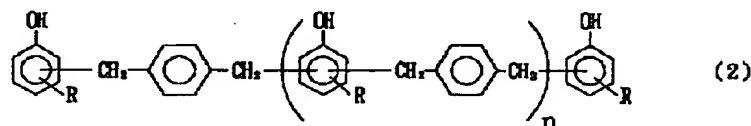
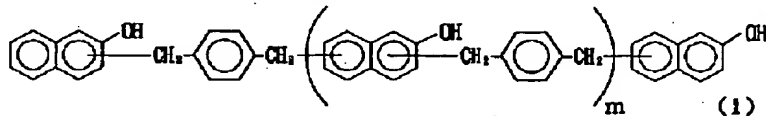
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物およびこれを用いた半導体装置

(57) 【要約】

【構成】 式 (1) で表される  $\beta$ -ナフトールアラルキ  
ル樹脂と式 (2) で表されるフェノールアラルキル樹脂

を熔融混合した硬化剤と、1 分子中に 2 個以上のエポキ  
シ基を持つエポキシ樹脂を含有するエポキシ樹脂組成  
物、および、それを使用した半導体装置。



【効果】 フェノールアラルキル樹脂を熔融混合するこ  
とにより、ナフトールアラルキル樹脂の優れた性能 (耐

熱性と耐湿性) を失うことなく、しかも、低熔融粘度の  
エポキシ樹脂硬化剤を提供する。

1

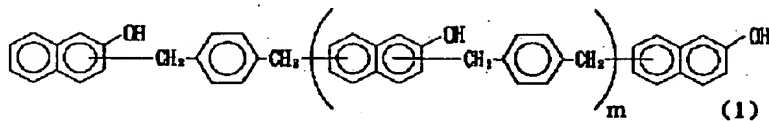
2

## 【特許請求の範囲】

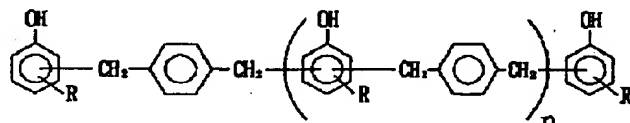
【請求項 1】 成分 (A) として 1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を持つエポキシ樹脂、および、成分 (B) として一般式 (1) (化 1) で表される  $\beta$ -ナフトールアララルキル樹脂と、一般式 (2) (化 1) で表され、15

0℃におけるICI溶解粘度計による溶解粘度が0.1ポイズ以上、2ポイズ以下であるフェノールアララルキル樹脂とを、

## 【化 1】



(1)



(2)

(上式中、Rは水素原子またはメチル基を表し、mおよびnは0～15までの整数を表す)

重量比で、 $\beta$ -ナフトールアララルキル樹脂：フェノールアララルキル樹脂＝50：50～95：5の割合で溶解混合した硬化剤、を含有するエポキシ樹脂組成物。

【請求項 2】 成分 (B) が、重量比で、 $\beta$ -ナフトールアララルキル樹脂：フェノールアララルキル樹脂＝70：30～95：5の割合で溶解混合した硬化剤である請求項 1 記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 記載のエポキシ樹脂組成物と無機充填剤を含むエポキシ樹脂組成物において、無機充填材を50～92重量%含む半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 4】 成分 (A) のエポキシ樹脂が $\alpha$ -クレゾールノボラック型エポキシ樹脂および/またはビフェニル型エポキシである請求項 3 記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 5】 請求項 1 または 2 記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物。

【請求項 6】 請求項 3 または 4 記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物。

【請求項 7】 請求項 6 記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物により封止された半導体装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は改良されたエポキシ樹脂組成物、及び、これを用いて半導体を封止した半導体装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、エポキシ樹脂の硬化剤として使用されるフェノール樹脂は、性能のバランスに優れ、且つ、安価な材料として、マトリックス樹脂や各種成形材料として工業的に利用されてきた。しかしながら、近年、各産業分野の発達にともない、要求される性能がより高度なものとなっており、従来のフェノール樹脂ではその要求性能に対応することが難しくなっているのが現

状である。例えば、ICの封止材分野においては、従来からエポキシ樹脂組成物を用いて素子を封止する方法が広く用いられ、そのエポキシ樹脂原料として、また、硬化剤としてフェノール樹脂が利用されている。

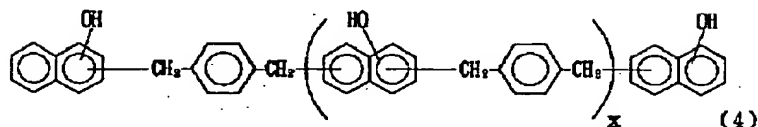
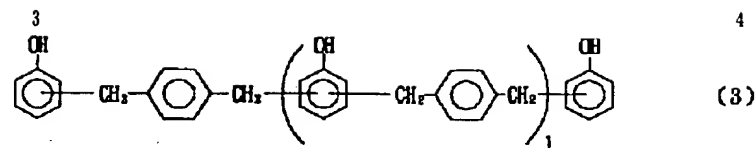
【0003】ところが、近年においては、ICの高集積化にともなう素子の大型化および発生熱量の増大など、封止材に対する負荷が増大している一方で、技術的にはより実装密度を上げるために、パッケージに対する要求は、より小型、薄型であることが求められている。また、最近の実装方法にも変化が生じ、従来の配線盤裏からの半田付けを行う方法から、溶解半田浴中への浸漬やIRリフローによる方法へと変化してきており、それにともないパッケージそのものが高温にさらされることとなる。したがって、封止材に対しては高い水準の性能が求められ、特に耐熱性および耐湿性において求められる水準の向上は著しいものがある。

【0004】この様な状況下において、従来、かかる用途におけるエポキシ樹脂用硬化剤として最も汎用に用いられているフェノール樹脂は、フェノールノボラック樹脂であるが、最近の実装方法においては上述の様にパッケージそのものが高温に曝されるため、各性能における水準の向上が求められ、特にその吸湿率の大きさが問題となっている。すなわち、樹脂中に吸湿されている水分が、急激に高温下に置かれることにより一気に気化、膨張し、パッケージにクラックを発生させる、またボンディングワイヤーを変形させるといった、製品そのものの品質、信頼性に関する重大な問題が発生している。

【0005】この様な問題に対して近年、ノボラック樹脂のメチレン架橋にかわりキシリレン架橋を有する、一般式 (3) (化 2) で表されるフェノールアララルキル樹脂 (特開昭 59-105018) や、一般式 (4) (化 2) で表されるナフトールアララルキル樹脂 (特開平 3-90075、特開平 4-93320) 等が提起されている。

## 【0006】

## 【化 2】



(上式中、1は0～100までの整数を、xは0～15までの整数を示す)

【0007】これらはいずれも連結基としてキシリレン基を持つために、ノボラック樹脂と比較して水酸基密度が小さく、従って、吸湿率が大きく低下している。しかしながら、フェノールアラルキル樹脂においては、水酸基密度の低下にともなう架橋密度の低下に起因する耐熱性の低下という問題が生じている。また、ナフトールアラルキル樹脂に関しては、フェノールアラルキル樹脂よりさらに吸水率が低下し、耐熱性の低下もそのナフタレン骨格の存在により抑制され、物性的には高い水準が達成されている。

【0008】一方、例えば、封止材として用いられるマトリックス樹脂に求められる性能としては、耐熱性、機械的物性等の諸性能他に、樹脂の軟化点および熔融粘度の低さが求められている。軟化点に関しては、コンパウンド化に際して熔融混練が可能となる100℃以下の軟化点が求められている。熔融粘度に関しては、①コスト面および物性面から充填剤の充填率の向上を図る、②コンパウンドとしての熔融流動性を高めることで、実装時の充填不足、樹脂封止の際の、コンパウンドの圧力によるボンディングワイヤーの変形を防ぐ、という観点から、より低い熔融粘度、具体的には、150℃におけるICI熔融粘度において5ボイズ以下、より好ましくは3ボイズ以下理想的には2ボイズ以下の熔融粘度が求められている。

【0009】ところで、ナフトールアラルキル樹脂における問題点としては、次記のことが挙げられる。まず、α-ナフトールアラルキル樹脂においては、熔融粘度の低い樹脂が得られるものの、エポキシ樹脂の一般的な硬化触媒であるトリフェニルホスフィン(TPP)が、α-ナフトールアラルキル樹脂との接触により酸化され、トリフェニルホスフィンオキサイド(TPPO)となり触媒能力を失うという致命的な欠点がある。この現象は、β-ナフトールアラルキル樹脂においては認められない。従って、ナフタレン環に対する水酸基および連結基の結合位置の違いによるものと推定される(後述参考例参照)。このことをさらに詳しく述べれば、α-ナフトールアラルキル樹脂とTPPを接触させ、樹脂中のリンの環境を<sup>31</sup>P-NMRにて観測すると、本来3価であるべきリンが5価へと変化し、TPPOにおけるリンの

シグナルと一致することを確認したものである。

【0010】このことは、すなわち、エポキシ樹脂用硬化剤としてα-ナフトールアラルキル樹脂を用いたとき、その組成物は経時的に硬化能力を失うため、保存することが非常に困難であり、実質的な使用が難しいことを示している。従って、α-ナフトール樹脂をエポキシ樹脂用の硬化剤として用いる際は、TPP以外の硬化触媒が必要となり、実質的に用途範囲が大変限定されることになる。

【0011】一方、β-ナフトールアラルキル樹脂については、その熔融粘度が高いことが問題となる(後述比較合成例参照)。そのために、先に述べたように樹脂封止の際に、その負荷によりボンディングワイヤーを変形、切断したり、充填不足を起こすことにより、製品の分留まりが低下したり、無機充填材の充填率が低下し、物性的、コスト的に不利になる欠点が挙げられている。このような問題点に対して、特開平5-105742号公報では、前記ナフトールアラルキル樹脂の使用において作業性の改善を意図してノボラック樹脂を熔融混合する方法が提案されている。しかしながら、この方法における難点は、ノボラック樹脂の添加により耐湿性が低下することである。このような耐湿性の低下は、昨今の実装方法の変化に対応できない状況にある。前述した実装方法の主流がIRリフローによる方法へと変化するにつれ、半田付温度が240～260℃とより高温にさらされる結果、耐湿性の低下は大きな問題点として指摘せざるを得ない。また、他のフェノール系樹脂を混用する方法も検討されているが、いまだ適当な材料は見いだされていないのが現状である。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明において解決すべき課題は、前述の如く近年の電気・電子分野における技術の発達にともなう要求を満足させるエポキシ樹脂組成物、且つ、優れた性能を示す硬化物を提供することにある。また、その硬化物により封止された半導体装置を提供することにある。具体的には、前述の耐熱性および耐湿性等、β-ナフトールアラルキル樹脂の優れた特徴を損なうことなく、低熔融粘度化をはかることにより、半導体装置においてより適した材料とするものである。

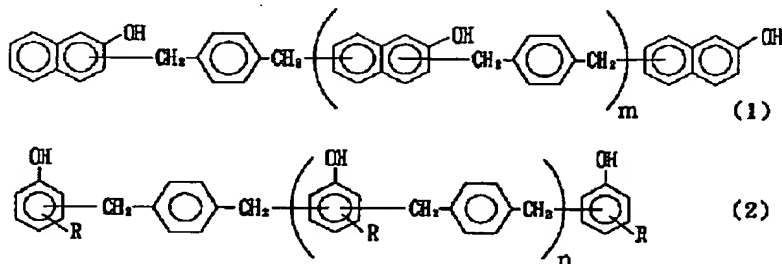
【0013】

【問題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題

を解決するため鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、

①成分 (A) として 1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を持つエポキシ樹脂、および、成分 (B) として一般式

(1) (化 3) で表される β-ナフトールアラルキル樹脂と、一般式 (2) (化 3) で表され、150℃における I C I 溶融粘度計による溶融粘度が 0.1 ポイズ以



(上式中、R は水素原子またはメチル基を表し、m および n は 0 ~ 15 までの整数を表す)

【0015】また、②成分 (B) が、重量比で、β-ナフトールアラルキル樹脂：フェノールアラルキル樹脂 = 70 : 30 ~ 95 : 5 の割合で溶融混合した硬化剤である前記①のエポキシ樹脂組成物、

③前記①、②のエポキシ樹脂組成物と無機充填剤を含むエポキシ樹脂組成物において、無機充填材を 50 ~ 92 重量% 含む半導体封止用エポキシ樹脂組成物、

④成分 (A) のエポキシ樹脂が o-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂および/またはビフェニル型エポキシである③のエポキシ樹脂組成物、

⑤①~④のエポキシ樹脂組成物の硬化物、

⑥③~④のエポキシ樹脂組成物の硬化物により封止された半導体装置、に関するものである。

【0016】本発明のエポキシ樹脂組成物は、低粘度化された β-ナフトールアラルキル樹脂をエポキシ樹脂の硬化剤に使用するものであり、このエポキシ樹脂組成物は、①充填剤の充填率を高める、②成形性に優れる、という特徴を有し、従って、I C 封止材として使用するのに好適である。この低粘度化された β-ナフトールアラルキル樹脂は、β-ナフトールアラルキル樹脂に限定されたフェノールアラルキル樹脂を、特定量溶融混合させて調整したものである。このような樹脂を硬化剤として使用することにより耐熱性、機械的強度、耐酸化性に優れ、耐湿性の低下が少なく、且つ、作業性の改善されたエポキシ樹脂組成物が得られる。この結果、このエポキシ樹脂組成物で封止された半導体装置は、信頼性に優れたものとなる。次に、本発明の樹脂を得る方法について、具体的に説明する。一般式 (1) で表される β-ナフトールアラルキル樹脂の製造において、β-ナフトールの連結基として導入されるアラルキル化合物類としては、一般式 (5) (化 4) で表される構造のアラルキル化合物である。

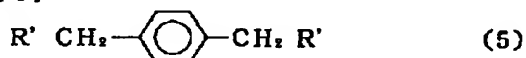
【0017】

上、2 ポイズ以下であるフェノールアラルキル樹脂とを、重量比で、β-ナフトールアラルキル樹脂：フェノールアラルキル樹脂 = 50 : 50 ~ 95 : 5 の割合で溶融混合した硬化剤、を含有するエポキシ樹脂組成物に関するものである。

【0014】

【化 3】

【化 4】



(式中、R' はハロゲン原子、水酸基または炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基を表す) 本発明において用いられる β-ナフトールアラルキル樹脂を製造する具体的な方法は、β-ナフトールとアラルキル化合物を、酸触媒を用いて反応せしめるものである。酸触媒としては、例えば、塩酸、燐酸、硫酸または硝酸の様な無機酸、あるいは、塩化亜鉛、塩化第二錫、塩化アルミニウム、塩化第二鉄の様なフリーデルクラフツ系触媒、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸の様な有機酸、トリフロロメタンスルホン酸、ナフィオン H (商品名：デュボン社製) の様な超強酸等が挙げられ、これらの酸を単独で使用する

かまたは併用して用いることができる。また、活性白土、ゼオライト類の固体酸触媒やヘテロポリ酸類も使用できる。さらに反応に用いるアラルキル化合物が p-キシリレンジクロライドである場合には、反応により生じる塩酸を触媒として利用することが可能である。

【0018】本発明において用いられる β-ナフトールアラルキル樹脂を製造するに際し、β-ナフトールとアラルキル化合物との量の比により、様々な分子量の樹脂を得ることができる。すなわち、ナフトール成分がアラルキル化合物に対し等モルに近づくほど、得られる樹脂の分子量は増大し、ナフトール成分が過剰になるほど分子量は低下する傾向となる。具体的には、アラルキル化合物 1 モルに対して、ナフトールを 2.0 ~ 20 モル、好ましくは 2.0 ~ 10 モル、より好ましくは 2.0 ~ 7.0 モルの範囲で反応させる。また、この時に得られる樹脂の平均分子量は 400 ~ 2850、150℃における I C I 溶融粘度計による溶融粘度は 6 ~ 20 ポイズである。

【0019】反応温度は、120 ~ 220℃、好ましくは 130 ~ 180℃、さらに好ましくは 140 ~ 170℃である。反応時間は、反応温度、触媒、使用原料等の

20

30

40

50

諸条件により左右されるが、通常、1～20時間の範囲であり、反応効率を考慮した場合、5時間以内、より好ましくは3時間以内となるように調整されることが望ましい。反応終了後、未反応のナフトールは、真空蒸留、水蒸気蒸留、その他任意の方法により留去する。もし、反応系内に触媒成分が残存する場合は、中和等によって触媒効力を失活させてから、この工程を実施する方がよい。これは、樹脂組成の解裂、再配列による高分子化を防止するのに役立つ。

【0020】次に、一般式(2)で表されるフェノールアラルキル樹脂の製造方法について説明する。反応に使用出来るアラルキル化合物は、一般式(1)で表されるβ-ナフトールアラルキル樹脂の製造に使用出来るものと同じである。本発明において用いられるフェノールアラルキル樹脂を製造する具体的な方法は、フェノールまたはクレゾール類とアラルキル化合物を、酸触媒を用いて反応せしめるものである。反応において使用できる酸触媒は、一般式(1)で表されるβ-ナフトールアラルキル樹脂の製造に使用できるものと同じである。反応温度は、通常、80～200℃、好ましくは110～180℃である。反応時間は、1～15時間の範囲である。反応状態の観察は、高速液体クロマトグラフィー(GPC)によればよい。反応を終了した後、一般的には、直ちに、真空蒸留、水蒸気蒸留等任意の方法によって未反応フェノールを留去させることにより目的樹脂を得ることが出来る。

【0021】本発明において用いられるフェノールアラルキル樹脂を製造するにあたり、フェノール成分とアラルキル化合物との量の比により、様々な分子量の樹脂を得ることができる。すなわち、フェノール成分がアラルキル化合物に対し等モルに近づくほど、得られる樹脂の分子量は増大し、フェノール成分が過剰になるほど分子量は低下する傾向となる。すなわち、アラルキル化合物1モルに対し、フェノール類を2～20モル比の範囲で反応させることにより得られるフェノールアラルキル化合物の平均分子量は、400～2500、150℃におけるICI溶解粘度計による溶解粘度は、0.1～2.0ポイズである。

【0022】このようにして得られたナフトールアラルキル樹脂(1)とフェノールアラルキル樹脂(2)を加熱、熔融混合することにより、成分(B)の硬化剤を得ることが出来る。加熱温度については、両樹脂が熔融する温度であれば問題はないが、好ましくは90～150℃である。また、この時の混合比率は、(1):(2)=50:50～95:5、好ましくは(1):(2)=70:30～95:5であり、より好ましくは(1):(2)=80:20～95:5である。これよりフェノールアラルキル樹脂の含有率が高い場合には、耐熱性および耐湿性が低下する傾向にあり好ましくない。この時の熔融混合物の溶解粘度は、150℃におけるICI溶

融粘度計による測定で、1.0～5.0ポイズ、好ましくは、1.0～4.0ポイズの範囲である。これより溶解粘度が高くなる場合は、封止用途で成形加工性が低下し、半導体装置の信頼性が著しく低下する。

【0023】次に、エポキシ樹脂組成物および半導体装置について述べる。本発明のエポキシ樹脂組成物では、硬化剤として、成分(B)、すなわち、前記した本発明のフェノール樹脂含有のβ-ナフトールアラルキル樹脂を使用する。本発明において用いられる成分(A)である1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂としては、エポキシ樹脂として一般に使用されているものであればよく、このようなエポキシ樹脂としては、例えば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オークレゾールノボラック型エポキシ樹脂を始めとするフェノール類とアルデヒド類から得られるノボラック樹脂をエポキシ化した物、フェノール、ナフトール類のキシリレン結合によるアラルキル樹脂のエポキシ化物、フェノールジシクロペンタジエン樹脂のエポキシ化物、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、チオジフェノール、ピフェノール、置換ピフェノール、スピロビインダンジフェノール、ジヒドロキシナフタレンなどのジグリシジルエーテル、フタル酸、ダイマー酸などの多塩基酸とエピクロロヒドリンの反応によって得られるグリシジルエステル型エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン酸などのポリアミンとエピクロロヒドリンの反応によって得られるグリシジリアミン型エポキシ樹脂などがあり、これらを適宜何種類でも併用することもできる。エポキシ樹脂と全硬化剤との当量比は、特に限定はされないが、0.5～1.5が好ましい。

【0024】半導体封止用エポキシ樹脂組成物においては、無機充填材を必須成分として使用する。この無機充填材の使用量は、全エポキシ樹脂組成物の50重量%以上、92重量%以下であるが、耐湿性や機械的強度向上の点から70重量%以上、92重量%以下が特に好ましい。無機充填材としては、シリカ、アルミナ、窒化珪素、炭化珪素、タルク、ケイ酸カルシウム、炭酸カルシウム、マイカ、クレイ、チタンホワイト等の粉体、ガラス繊維、カーボン繊維等の繊維体が例示される。これらの中で熱膨張率と熱電導率の点から、結晶性シリカおよび/または溶解性シリカが好ましい。更に、樹脂組成物の成形時の流動性を考えると、その形状は球形、または球形と不定型の混合物が好ましい。

【0025】本発明において、樹脂組成物を硬化させるにあたっては、硬化促進剤を使用することが望ましい。かかる硬化促進剤としては、2-メチルイミダゾール、2-メチル-4-エチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール等のイミダゾール類、トリエタノールアミン、トリエチレンジアミン、N-メチルモルホリン等のアミン類、トリブチルホスフィン、トリフェニルホス

フィン、トリトリルホスフィン等の有機ホスフィン類、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレートトリエチルアンモニウムテトラフェニルボレート等のテトラフェニルボロン類、1, 8-ジアザ-ビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7-およびその誘導体がある。これらの硬化促進剤は、単独で用いても、2種類以上併用しても良く、また、これらの硬化促進剤の配合は、エポキシ化物またはエポキシ化合物および硬化剤の合計量100重量部に対して0.01~10重量部の範囲で用いられる。しかしながら、上記硬化促進剤の内、本発明のエポキシ樹脂組成物では特にトリフェニルホスフィン(以降TPP)に適用される目的で見いだされたものであり、好ましい硬化触媒はTPPである。

【0026】本発明のエポキシ樹脂組成物においては、機械的強度、耐熱性の点から各種の添加剤をも配合することが望ましい。すなわち、樹脂と無機充填材との接着性向上の目的でカップリング剤を併用することが好ましく、かかるカップリング剤としては、シラン系、チタネート系、アルミネート系およびジルコアルミネート系等のカップリング剤が使用できる。その中でも、シラン系カップリング剤が好ましく、特にエポキシ樹脂と反応する官能基を有するシラン系カップリング剤が最も好ましい。かかるシラン系カップリング剤の例としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、N-(2-アミノメチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができ、これらを単独、あるいは併用して使用することが出来る。これらのシラン系カップリング剤は、予め無機充填剤の表面に吸着あるいは反応により固定化されているのが好ましい。

【0027】また、本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物には、内部応力の低減のためにシリコン化合物を加えてもよい。このシリコン化合物としては、特開平4-155940で開示されたような、末端および分岐末端にアミノ基、エポキシ基、カルボキシ基、水酸基またはシクロヘキセンオキサイド基を有するポリシロキサン類が挙げられる。このようなシリコン化合物の添加量は、全組成物に対して多くても5重量%であり、通常は0.5~3重量%の範囲である。更に、本発明の樹脂組成物には、上記各成分の他、必要に応じて、脂肪酸、脂肪酸基、ワックスなどの離型剤、ブロム化物、アンチモン、リン等の難燃剤、カーボンブラック等の着色剤等を配合し、混合、混練してIC封止用の成形材料と

することが出来る。

【0028】本発明のエポキシ樹脂組成物を用いて半導体素子の封止を行う方法は、特に限定されるものではなく、通常、トランスファー成形等の公知のモールド方法によって行うことが出来る。このような方法によって得られる半導体装置は、半田浸漬時における優れた耐クラック性を有し、高集積度ICとして長期に亘る使用で安定であり、そのため高信頼性が得られる本発明は、TPPに対し酸化作用を及ぼさないβ-ナフトールアラルキル樹脂を用いることにより、エポキシ樹脂用硬化剤として利用可能である。さらに、フェノールアラルキル樹脂成分を含有させることにより、フェノールアラルキル樹脂成分に由来する耐熱性、耐湿性の低下に比較して、溶融流動性の著しい向上を示すことを見いだしたことから、エポキシ樹脂に対する硬化剤として用いることにより、耐熱性、耐湿性、機械的性能に優れ、且つ、成形加工性に優れたエポキシ樹脂組成物が得られることを見出したことに特徴を有するものである。

【0029】

【実施例】次に、実施例により詳細に説明するが、本発明はこれにより何ら制限される物ではない。

#### 合成例1

攪拌器、温度計、ディーンスターク共沸トラップ及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、β-ナフトール576g(4モル)、トリフロロメタンスルホン酸0.06gを装入し、内温を150℃まで昇温した。次に、p-キシリレングリコール138g(1モル)を約一時間かけて分割装入し、反応により生成する水は順次トラップにより系外にトラップした。内温を150~160℃に保ちつつ、3時間攪拌を続けた後、内温を100℃まで徐冷し、0.5%水酸化バリウム水溶液38gを装入、一時間攪拌を行い、酸触媒を中和した。次いで、水、未反応のナフトールを真空蒸留により除去し、赤褐色透明樹脂を熱時に排出した。収量は285g、水酸基当量(g/eq)は200であった。この樹脂のICI溶融粘度計による、150℃における溶融粘度は10ポイズであった。

#### 【0030】合成例2

攪拌器、温度計、ディーンスターク共沸トラップ及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、α, α'-ジメトキシ-p-キシレン332g(2モル)、フェノール564g(6モル)およびメタンスルホン酸1.7gを装入し、その混合溶液を140~160℃に保ちながら、攪拌を続けた。反応中、生成するメタノールは、順次トラップより系外へ除去した。3時間でメタノールの発生がなくなり縮合が完了した。次に、このまま未反応のフェノールを留去させて、黄褐色透明樹脂を熱時に排出した。収量は305g、水酸基当量(g/eq)は172であった。この樹脂のICI溶融粘度計による、150℃における溶融粘度は0.4ポイズであった。

## 【0031】合成例3

攪拌器、温度計、ディーンスターク共沸トラップ及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジメトキシ-p-キシレン 33.2 g (2モル)、フェノール 42.3 g (4.5モル) およびメタンスルホン酸 1.4 g を装入し、その混合溶液を 140~160℃ に保ちながら、攪拌を続けた。反応中、生成するメタノールは、順次トラップより系外へ除去した。3時間でメタノールの発生がなくなり縮合が完了した。次に、このまま未反応のフェノールを留去させて、淡黄色透明樹脂を熱時に排出した。収量は 27.8 g、水酸基当量 (g/e q) は 0.522 であった。この樹脂の I C I 溶解粘度計によ

表 1-1 硬化剤の調製例

調製例	樹脂の混合比 (%)		粘度 (poise)
	合成例 1	合成例 2	
1	100	0	10
2	95	5	4.9
3	90	10	3.2
4	80	20	2.9
5	70	30	1.8
6	0	100	0.4

## 【0034】

## 【表 2】

表 1-2 硬化剤の調製例

調製例	樹脂の混合比 (%)		粘度 (poise)
	合成例 1	合成例 3	
7	100	0	10
8	80	20	4.8
9	70	30	3.8
10	0	100	1.5

## 【0035】実施例 1~4

合成例 1 に於いて得られた樹脂に、合成例 2 および合成例 3 で得られた樹脂をそれぞれ表 2 (表 3、表 4) に示す割合で混合し、テトラメチルピフェノール型エポキシ樹脂 (商品名: YX-4000、エポキシ当量 184 g/e q、油化シェルエポキシ製) および o-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (商品名: EOCN102S、エポキシ当量 193 g/e q、日本化薬製) に対する硬化剤とし、トリフェニルホスフィンを硬化促進剤として用い、さらに無機充填剤として球形シリカ (ハリミック S-CO、(株) マイクロン製) と不定型溶解シリカ (ヒューズレックス RD-8、(株) 龍森製) の 1:1 重量比の混合物、その他の添加剤としてシランカップ

る、150℃における溶解粘度は 1.5 ポイズであった。

## 【0032】硬化剤の調製例 1~10

合成例 1 において得られた  $\beta$ -ナフトールアラルキル樹脂に、合成例 2 または合成例 3 で得られたフェノールアラルキル樹脂を、表 1-1 (表 1)、表 1-2 (表 2) の割合 (重量) で、それぞれ混合し、I C I 溶解粘度計によって 150℃における溶解粘度を測定した。結果を表 1-1、表 1-2 に示した。

## 【0033】

## 【表 1】

リング剤 (SZ-6083、東レダウコーニングシリコーン (株) 製)、カルナバワックス、カーボンブラック、酸化アンチモン等を表 2 に示す割合 (重量) で配合し、100℃において 3 分間ロール混練してエポキシ樹脂組成物を得た。

## 【0036】比較例 1~3

合成例 1 で得られた樹脂、合成例 2 で得られた樹脂及びフェノールノボラック樹脂 (商品名: BRG#558、水酸基当量 104 g/e q、昭和高分子製) をそれぞれ o-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (商品名: EOCN102S、エポキシ当量 193 g/e q、日本化薬製) に対する硬化剤とし、実施例 1~4 と同様にしてエポキシ樹脂組成物を得た。



【0037】実施例および比較例で得られたエポキシ樹脂組成物を注型加工して得られる硬化物の物性を測定した。硬化条件は145℃/3Hr+180℃/6Hrである。表-2に結果を示した。尚、物性測定用の試験片は、エポキシ樹脂組成物をトランスファー成形(180℃、30Kg/cm<sup>2</sup>、3min)により得た。また、樹脂混合物を用いて、フラットパッケージ型半導体装置用リードフレームの素子搭載部に試験用素子(10mm×10mm角)を搭載した後、トランスファー成形(180℃、30Kg/cm<sup>2</sup>、3min)により得た物性測定用半導体装置を用い、半田浴テスト(クラック発生テスト)を行った。表-2に結果を示した。

・ガラス転移温度：TMA法(島津、TMA-DRWDT-30で測定)

・煮沸吸水率：100℃で沸騰水で2時間煮沸後の重量増加を測定

・半田浴テスト：試験用の半導体装置を、65℃、95

表-2

実 施 例		1	2	3	4
主 剤	EOCN102S	104	102	102	—
	YX-4000H	—	—	—	99
硬 化 剤	合成例1	70	80	70	90
	合成例2	30	20	—	10
	合成例3	—	—	30	—
	BRG#558	—	—	—	—
触 媒	TPP	2.0	←	←	←
添 加 剤	無機充填剤	700	←	←	←
	シランカップリング	6.0	←	←	←
	カルバナワックス	4.5	←	←	←
	カーボンブラック	3	←	←	←
	酸化アンチモン	10	←	←	←
物 性	ガラス転移温度(℃)	139	143	144	145
	煮沸吸水率(%) (D-2/100)	0.24	0.24	0.23	0.22
	半田浴テスト	0/10	0/10	1/10	0/10
	スパイラルフロー (cm)	90	95	85	95
	不良率	0/20	0/20	0/20	0/20

【0039】

%の恒温恒湿槽に168時間放置した後、240℃の半田浴に10秒間浸漬し、半導体装置の膨れやクラック等の外観を見た。分子は膨れやクラックの発生した数を表し、分母は試験に供した数を表す。

・スパイラルフロー：EMMI(Epoxy Molding Material Institute)1-66に準じて測定

金型温度 175℃、トランスファー圧力 70 kg/cm<sup>2</sup>

・不良率：16pin DIP用リードフレームにテスト素子を搭載し、素子のボンディングパッド部とインナーリード先端部を金ワイヤに接続した。このリードフレームを175℃に加熱された金型にセットし、トランスファー圧力70kg/cm<sup>2</sup>で成形を行い、サンプルパッケージを得た。成形物を観察し、ワイヤの切断したもの、未充填が起きているものを測定した。

【0038】

【表3】

【表4】

表-2 (つづき)

比較例		1	2	3
主 剤	EOCN102S	96	128	139
	YX-4000H	—	—	—
硬 化 剤	合成例1	100	—	—
	合成例2	—	100	—
	合成例3	—	—	—
	BRG#558	—	—	67
触 媒	TPP	2.0	2.3	2.1
添 加 剤	無機充填剤	700	←	750
	シランカップリング	6.0	←	5.8
	カルバナワックス	4.5	←	←
	カーボンブラック	3	←	←
	酸化アンチモン	10	←	←
物 性	ガラス転移温度 (°C)	146	140	145
	煮沸吸水率 (%) (D-2/100)	0.22	0.26	0.37
	半田浴テスト (クラック発生数)	0/10	5/10	10/10
	スパイラルフロー (cm)	70	105	110
	不良率	5/20	0/20	0/20

【0040】以上の結果から、硬化剤の調製例1～11において、本発明において用いられるフェノールアラキル樹脂含有ナフトールアラキル樹脂のICI溶解粘度は、大幅に低下していることがわかる。このことはすなわち、実際に封止材に用いる際の作業性に大きな改善がみられ、エポキシ樹脂組成物としての混練性や組成物の流動性が向上するものである。このことは表-2のスパイラルフローや充填の際のボンディングワイヤーの変形数により表されている。つまり、エポキシ樹脂組成物の流動性が優れているため、本発明のエポキシ樹脂組成物は、比較例1に比べ、スパイラルフローで高い値を示している。さらに、本発明のエポキシ樹脂組成物は前記のように流動性が良いことから、充填の際、ボンディングワイヤーの変形や、未充填物が全く見られないが、比較例においては、若干の変形、未充填物が見られている。このことは製品の不良率ダウンにもつながるものでありコスト低下等に果たす役割は大きい。また、比較例2、比較例3においては樹脂組成物の流動性は良いものの、半田浴テストにおいてクラック発生数が多く、耐湿性および耐熱性が劣ることが判るが、本発明の樹脂組成物においてはそのような問題がみられない。これはボンディングワイヤーの変形数が低いことと並んで製品の分留まりを上げることにつながるので、そのメリットは大きい。

【0041】また、表-2において、実施例1～4と比較例1～3より判るように、フェノールアラキル樹脂を含有することによるデメリットはほとんど見られない。本発明のエポキシ樹脂を用いて得られる硬化物の物性は、耐熱性、耐湿性、機械的物性等のかかる産業分野において要求される諸要求物性において高い水準を示すものであり、このことは、例えば、半導体集積回路の封止材として用いた場合、半田浴テスト（クラック発生テスト）に示されるように、過酷な条件下においてもクラックの発生を防ぎ、すなわち最終的な製品における信頼性の向上に大きく寄与するものである。

#### 【0042】合成例4

攪拌器、温度計、ディーンスターク水分離器及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、 $\alpha$ -ナフトール576g（4モル）、トリフロロメタンスルホン酸0.06gを装入し、内温を150℃まで昇温した。次に、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメトキシ-p-キシレン1566gを約一時間かけて滴下し、反応により生成するメタノールはディーンスターク水分離器により系外にトラップした。内温を150～160℃に保ちつつ、3時間攪拌を続けた後、未反応のナフトールを真空蒸留により除去し、赤褐色透明樹脂を熱時に排出した。収量は294g、水酸基当量（g/eq）は212であった。この樹脂のICI溶解粘度計による、150℃における溶解粘度は1.2ポイ

ズであった。

【 0 0 4 3 】 参考例 1

合成例 4 において得られた  $\alpha$ -ナフトールアラルキル樹脂 25 g に対し、トリフェニルホスフィン 0.5 g を 100℃ において熔融混練し、粉碎器により粉末状にした。この試験粉を、アセトン d<sub>6</sub> を溶媒として <sup>31</sup>P-NMR にて測定したところ、-6 ppm 付近にシグナルが観察された。(図-1) さらに、同じ試験粉を一週間保存した後、同様に <sup>31</sup>P-NMR にて測定したところ、すべて 30 ppm 付近にシフトしており(図-2)、このものはトリフェニルホスフィンオキシライドのシグナル(図-3)と一致した。また、合成例 1 において得られた  $\beta$ -ナフトールアラルキル樹脂を用いて同様の測定を行ったところ、試料粉の調製時(図-4)、一週間後(図-5)とも -6 ppm 付近に単独のシグナルが観察され、変化は見られなかった。また、一週間保存した  $\alpha$ -ナフトールアラルキル樹脂と TPP の混合物は、エポキシ樹脂との硬化能力を失活していた。このことから、 $\alpha$ -ナフトールアラルキル樹脂中においては、TPP が酸化を受けトリフェニルホスフィンオキシライドとなり、触媒能力を失うことが確認され、この現象は  $\beta$ -ナフトールアラルキル樹脂には見られないことが判明した。

【 0 0 4 4 】

【発明の効果】本発明において得られるエポキシ樹脂組

成物は、耐熱性、耐酸化性、耐湿性、機械的強度、接着性等に優れた硬化物を与えるものであり、従って、本発明において得られるエポキシ樹脂組成物は、注型、積層、成形、接着、封止、複合材等の幅広い分野において有用なものであり、具体的に例を挙げれば、半導体集積回路(IC)の封止材としての使用において大きな効果を与え、得られる半導体装置は製品として高い信頼性を得るものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】合成例 4 で得られた  $\alpha$ -ナフトールアラルキル樹脂とトリフェニルホスフィンの混合熔融直後の <sup>31</sup>P-NMR チャート

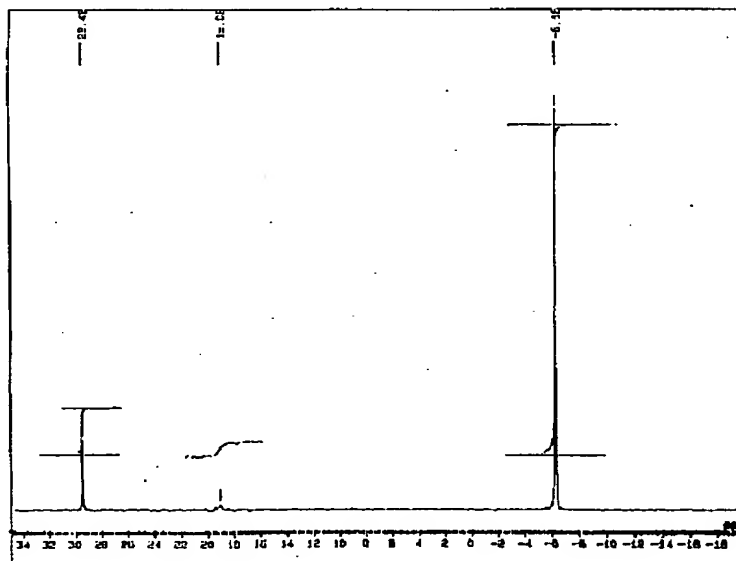
【図 2】合成例 4 で得られた  $\alpha$ -ナフトールアラルキル樹脂とトリフェニルホスフィンの混合熔融 1 週間後の <sup>31</sup>P-NMR チャート

【図 3】トリフェニルホスフィンの <sup>31</sup>P-NMR チャート

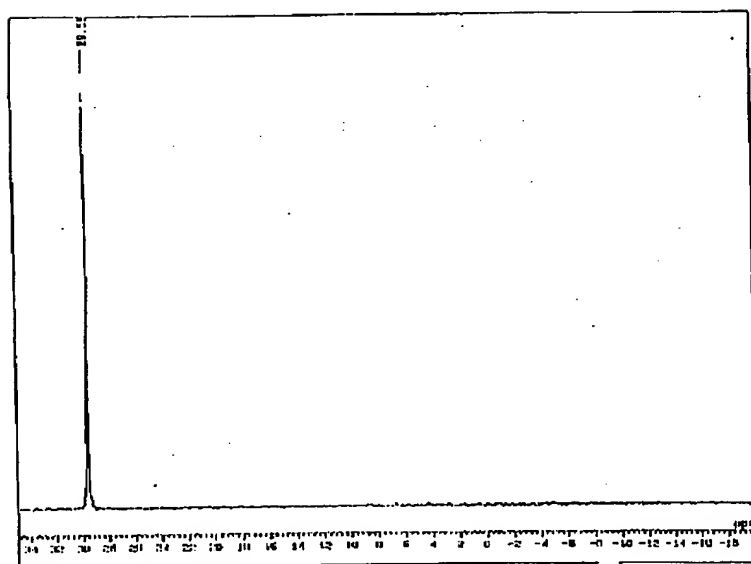
【図 4】合成例 1 で得られたフェノール変成  $\beta$ -ナフトールアラルキル樹脂とトリフェニルホスフィンの混合熔融直後の <sup>31</sup>P-NMR チャート

【図 5】合成例 1 で得られたフェノール変成  $\beta$ -ナフトールアラルキル樹脂とトリフェニルホスフィンの混合熔融 1 週間後の <sup>31</sup>P-NMR チャート

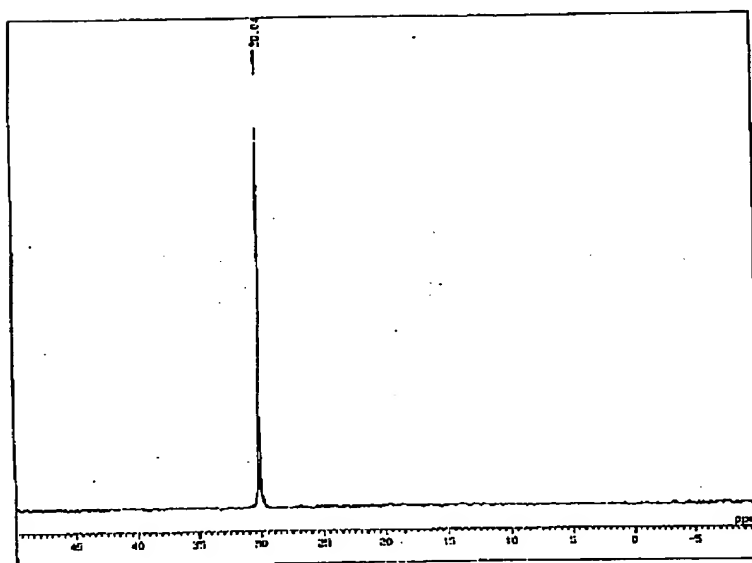
【図 1】



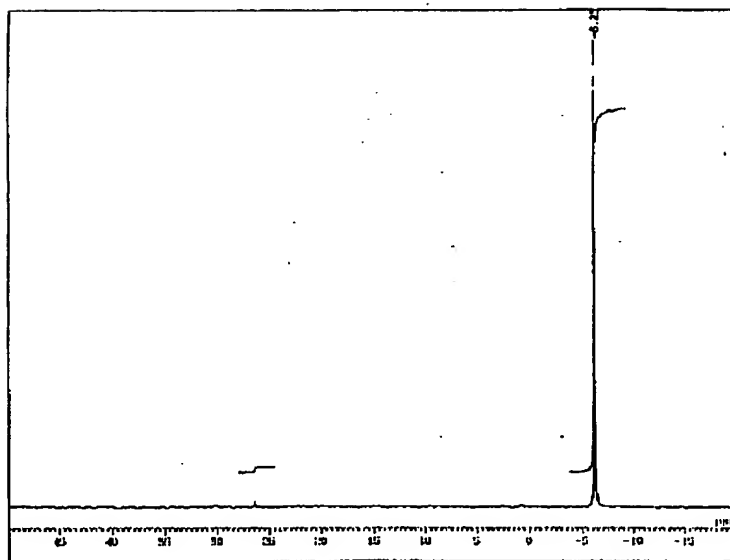
【 図 2 】



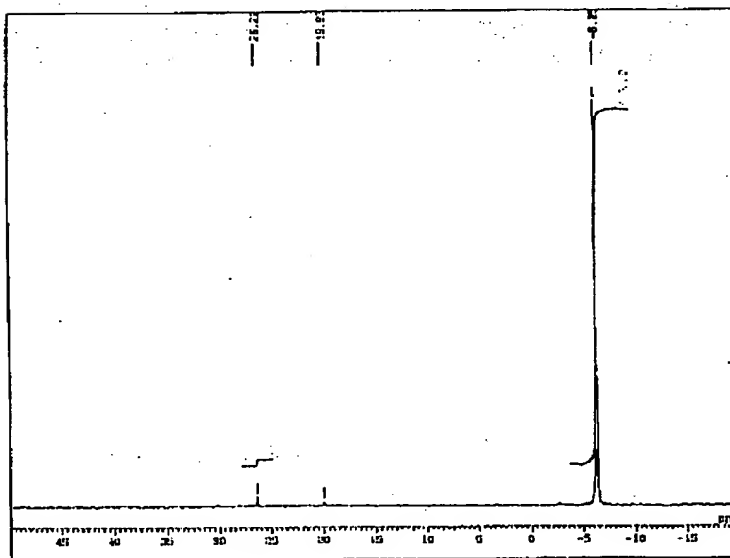
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

(72)発明者 勝岡 浩敏

愛知県名古屋市南区丹後通 2 丁目 1 番地  
三井東圧化学株式会社内

(72)発明者 山口 彰宏

神奈川県横浜市栄区笠間町 1 1 9 0 番地  
三井東圧化学株式会社内